

AA

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AA

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58067780 A**

(43) Date of publication of application: **22.04.83**

(51) Int. Cl.

C09K 3/10
B65D 53/06
C08K 5/10
C08L 27/06

(21) Application number: **56165834**

(22) Date of filing: **19.10.81**

(71) Applicant: **FUKUOKA PATSUMINGU
KKTOYO SEIKAN KAISHA LTD**

(72) Inventor: **TAKASE YOSHIO
TSUCHIYA YUKIO
KIUCHI TAKESHI
KUMASAKA HIDEO**

**(54) SEALING MATERIAL CONSISTING ESSENTIALLY
OF VINYL CHLORIDE RESIN FOR FOOD
CONTAINER**

(57) Abstract

PURPOSE: The titled sealing material useful as a food container, having performance as a sealing material stable for a long period, obtained by blending vinyl chloride resin with an acylated ester derivative of oxycarboxylic acid having a specific number of a specified functional group as a plasticizer.

CONSTITUTION: 100pts.wt. vinyl chloride resin is blended with preferably 30W 100pts.wt. acylated ester

derivative obtained by acylating a hydroxy group of an oxycarboxylic acid (e.g., ricinoleic acid, etc.) having one hydroxy group and one carboxyl group with acetic acid, etc. and by esterifying its carboxyl group with methyl alcohol, etc., and, if necessary, heat stabilizer, lubricant, pigment, etc., to give the desired sealing agent for food container.

EFFECT: A plasticizer will be slightly transferred, and a sheet material is slightly hardened. Having stable cushioning properties, flexibility, elasticity, and compression recovery properties.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

AA

AA

⑬ 日本国特許庁 (JP) ⑭ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭58—67780

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ③ 公開 昭和58年(1983)4月22日
 C 09 K 3/10 6526—4 H 発明の数 2
 B 65 D 53/06 6564—3 E 審査請求 未請求
 C 08 K 5/10 7342—4 J
 C 08 L 27/06 6681—4 J

(全 6 頁)

⑤ 塩化ビニル樹脂を主体とした食品容器用密封材

⑪ 特 願 昭56—165834
 ⑫ 出 願 昭56(1981)10月19日
 ⑬ 発 明 者 高瀬芳男
 鎌倉市七里ヶ浜東4—18—9
 ⑭ 発 明 者 土屋行雄
 横浜市港南区日限山4—40—11
 ⑮ 発 明 者 木内毅

川口市大字芝5097—2—1105
 ⑯ 発 明 者 熊坂秀男
 横須賀市津久井568グリーンハイツ11—3—403
 ⑰ 出 願 人 福岡パツミング株式会社
 東京都渋谷区恵比寿4—9—5
 ⑱ 出 願 人 東洋製罐株式会社
 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木郁男

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

塩化ビニル樹脂を主材とした食品容器用密封材

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

- (1) 1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物から成ることを特徴とする食品容器用密封材。
- (2) 前記オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を、塩化ビニル樹脂100重量部当り30乃至100重量部の量で含有する特許請求の範囲第1項記載の密封材。
- (3) 前記オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体が一シノール酸のアシル化エステル誘導体である特許請求の範囲第1項記載の密封材。
- (4) 1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エ

ステル誘導体と油脂との組合せを可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物から成ることを特徴とする食品容器用密封材。

- (5) 前記オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体と油脂とは、99:1乃至70:30の重量比で存在し且つ合計で塩化ビニル樹脂100重量部当り30乃至100重量部の量で存在する特許請求の範囲第4項記載の密封材。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

本発明は塩化ビニル樹脂(以下P.V.C.と略す)を主材とする食品容器用密封材に関するものである。

現在までP.V.C.を軟化させる目的で可塑剤としてフタル酸ジ2-エチルヘキシル(DOP)等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル(DOA)等の脂肪族二塩基酸エステル、エポキシ化大豆油(ESO)、エポキシ化アマニ油(ELO)等のエポキシ系可塑剤、アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)等のヒドロキシ多価

カルボン酸エステルが使用されているが、これらに共通している欠点はこれら可塑剤を含むP.V.C.シートを油脂に浸漬するとこれら可塑剤が油脂中に溶け出し、結果としてP.V.C.シートが硬化し、クッション性、柔軟性、弾性、圧縮回復性等の密封材としての性能が低下することであり、また容器蓋のライナーとして用いた場合には、可塑剤の溶出により容器口部との摩擦係数が異状に増加し、開口性が悪くなることである。

本発明によれば、1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物から成ることを特徴とする食品容器用密封材が提供される。

本発明によれば更に、1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体と油脂との組合せを可塑剤として配合した塩化ビニル樹脂組成物から成ることを特徴とする食品容器用密封材が提供される。

漬し、可塑剤及綿実油、大豆油、アマニ油、ゴマ油等の油脂の挙動を可塑剤はそのまゝ油脂についてはアルカリで加水分解した後得られた脂肪酸をメチルアルコールでエステル化してガスクロマトグラフによる分析法で調べて次の様な結果を得た。

リシノール酸のアルキルエステル化アシル化物（以下AARと略す）を可塑剤にして作ったP.V.C.シートを油脂中に浸漬すると可塑剤が油脂中に浸出すると同時に油脂がP.V.C.シートに浸入して来ることが判明した。又その間のP.V.C.シートの物性の変化を調べた処伸び、抗張力、硬度の変化が少なく密封材としての性能が保持されていることが判明した。

即ち、P.V.C.100部、可塑剤65部、安定剤3部でP.V.C.シート（膜厚1mm）を作り大豆油に浸漬した結果は第1表及第2表の通りであつた。

本発明による密封材は、食品容器の用途に使用したとき極めて顕著な利点を示す。即ち、本発明において1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基とを有するオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体を塩化ビニル樹脂の可塑剤として用いると、この密封材が内容食品の油脂と長期間にわたつて接触する場合にも、可塑剤が油脂中に移行する量が極めて少ないレベルに抑制され、その結果シートの硬化傾向が解消され、しかもクッション性、柔軟性、弾性、圧縮回復性等の密封材としての諸性能が長期にわたつて安定に保持され、更に開栓トルク等も比較的低いレベルに維持される。

本発明によるかかる作用効果は、次の実験事実から明らかとなる。

1個のヒドロキシ基と1個のカルボキシル基を有する乳酸、パラオキ安息香酸、リシノール酸を夫々ヒドロキシ基を有機酸でアシル化し、カルボキシル基をアルコシルでエステル化したものを可塑剤としてP.V.C.に配合して製造したシートを、綿実油、大豆油、アマニ油、ゴマ油等の油脂に浸

第 1 表

使用可塑剤名	大豆油中に浸出した可塑剤量 (可塑剤に対する比)	P.V.C.シート中に 浸入した大豆油 (可塑剤に対する比)
D O P	6 2.0 %	0.5 %
D O A	5 8.3	0.3
E S O	5 0.2	0.4
E L O	4 8.5	0.6
A T B C	3 0.3	1.0
アセチルリシノール酸メチル	8.6	4.6
アセチルリシノール酸エチル	1 0.0	5.1
アセチルリシノール酸ブチル	9.2	3.8

尚、第2表中の開栓トルクは、径45mmのスクリュウキャップに前記P.V.C.組成物をゾルの形で施し、次いで硬化させて厚み1.2mmのガasketを形成し、このキャップを70℃に加温後、サラ

ダ油を充填した容器にキャッピングさせ、38℃
の温度で2週間倒立保存後開栓トルクを測定した
ものである。

第 2 表

	油脂中に浸漬したシートの			浸漬しなかつたもの			開栓トルク kg cm n=10 の範囲
	抗張力 kg/cm	伸 び %	硬 度 シヨアA	抗張力 kg/cm	伸 び %	硬 度 シヨアA	
DOP	220	190	80	175	380	70	45~60
DOA	210	180	82	165	390	69	45~60
ESO	230	200	81	170	400	72	30~45
ELO	230	200	80	174	390	72	30~45
ATBC	240	190	83	172	400	71	45~60
アセチルリシノール酸メチル	180	370	73	170	400	72	25~30
アセチルリシノール酸エチル	185	360	72	173	380	70	25~30
アセチルリシノール酸ブチル	183	360	74	175	390	71	25~30

第 3 表

さらに検討を続けAARの一部を綿実油、大豆油、ヒマシ油、アマニ油等に置き換えてP.V.C.シートを作り同様に膜物性の変化を調べた。即ち、P.V.C.100部、アセチルリシノール酸メチル61.75部、油脂3.25部、安定剤3部でP.V.C.シート（膜厚1mm）を作り夫々の油脂に浸漬した。結果を第3表に示す。

使用 油脂名	浸 漬 し た も の			浸 漬 し な い も の		
	抗張力 Kg/cm ²	伸 び %	硬 度 シヨアA	抗張力 Kg/cm ²	伸 び %	硬 度 シヨアA
大豆油	172	400	71	170	400	70
綿実油	172	390	71	171	390	71
ヒマシ油	171	400	72	170	410	70
アマニ油	172	410	73	170	420	72
ヤシ油	174	390	71	172	400	71
ゴマ油	173	400	71	172	410	70
牛 脂	171	400	72	170	400	71
豚 脂	174	380	72	174	390	71

次でP.V.C.100部、アセチルリシノール酸エチル及大豆油の和65部、安定剤3部でP.V.C.シート（膜厚1mm）を作り大豆油に浸漬した。結果を第4表に示す。

第 4 表

大豆油量 (部)	アセチルリシノール酸エチル量 (部)	浸 漬 し た も の			浸 漬 し な い も の		
		抗張力 Kg/cm ²	伸 び %	硬 度 シヨアA	抗張力 Kg/cm ²	伸 び %	硬 度 シヨアA
1	64	173	380	72	170	390	71
2	63	172	400	71	171	390	71
3	62	171	400	70	170	400	70
4	61	170	400	71	171	400	71
5	60	172	390	73	169	410	72
6	59	173	380	73	170	400	71
8	57	174	360	74	171	410	70
10	55	176	370	75	169	400	71
15	50	179	350	75	171	400	72
20	45	180	350	80	170	410	71

上記第3及び4表の結果は、オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体の一部を油脂に置き換えて、可塑剤として使用すると、密封材に必要な諸性質が一層顕著に改善されることを示している。

本発明において、オキシカルボン酸としては、リシノール酸が最も好適であるが、グリコール酸、乳酸、 α -オキシ酪酸、リシノエライジン酸、リシノステアロール酸、ヒドロキシステアリン酸等の他の脂肪族オキシカルボン酸や、*p*-オキシ安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸を用いることができる。ヒドロキシ基のアシル化に用いる酸は、酢酸、プロピオン酸等の脂肪族カルボン酸が好適であるが、安息香酸の如き芳香族カルボン酸であつてもよい。勿論、これらの酸は酸ハライドや酸無水物の形でアシル化に使用できる。またカルボキシル基のエステル化は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコールが使用される。

オキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体は単独で使用しても、或いは2種以上の混合物の形

で使用してもよいことが理解されるべきである。

本発明において、上述した可塑剤は、PVC 100重量部当り30乃至100重量部、特に40乃至80重量部の量で使用するのがよく、またオキシカルボン酸のアシル化エステル誘導体と油脂とは99:1乃至70:30、特に98:2乃至92:8の重量比で用いるのがよい。

本発明のPVC組成物には、それ自体周知の配合剤、例えば熱安定剤、滑剤、顔料、充填剤、発泡剤等をそれ自体公知の処方に従つて配合できる。

本発明の密封材は、食品容器の用途に広く使用することができ、例えば王冠やキャップ用の密封用ガスケット、罐詰用罐蓋のシーリング材、イージオープン蓋の開口用スコアの被覆密封材等の用途に、プラスチック或いは成形シートの形で用いることができる。

本発明を次の配合例で説明する。

配合例 1.

アセチルリシノール酸メチル	40 部
大豆油	0.8

配合例 3.

プロピオニルリシノール酸メチル	50 部
アマニ油	2.5
スミリットP X N (住友化学)	100
シナカレツドZ S 101 (品川化工)	2
計	154.5

結果	抗張力Kg/cm ²	伸び%	硬度
アマニ油に浸漬したシート	205	380	75
アマニ油に浸漬しなかつたシート	210	390	73

配合例 4.

アセチルリシノール酸プロピル	70 部
ヒマシ油	3
カネビニールPSL 80 (カネカ)	100
ステアリン酸鉛	3
計	176

結果	抗張力Kg/cm ²	伸び%	硬度
ヒマシ油に浸漬したシート	170	400	69
ヒマシ油に浸漬しなかつたシート	180	420	71

ゼオンレジン103EP (日本ゼオン)	100 部
ステアリン酸亜鉛	2
計	142.8

結果	抗張力Kg/cm ²	伸び%	硬度
大豆油に浸漬したシート	300	300	75
大豆油に浸漬しなかつたシート	290	310	74

配合例 2.

アセチルリシノール酸エチル	70
綿実油	5
カネビニールPSB 58 (カネカ)	100
マーク37 (アデカーガス)	3
アソジカーボンアミド (発泡剤)	2
計	180

発泡剤を分解させ比重0.7のシートを綿実油に浸漬した結果

結果	抗張力Kg/cm ²	伸び%	硬度
綿実油に浸漬したシート	62	290	47
綿実油に浸漬しなかつたシート	64	300	45

特開昭58-67780(6)

配合例 5.

プロピオニルリシノール酸ブチル	65 部
ヤシ油	2
ゼオンレジシ121(日本ゼオン)	100
アソジカーボンアミド	1
XS18A(共同薬品)	3

計 171

豚脂に浸漬
したシート
豚脂に浸漬しな
かつたシート

抗張力 E_0/cm	伸び%	硬度
190	300	73
180	320	72

発泡剤を分散させ比重0.8のシートをヤシ油に

浸漬した結果

	抗張力 E_0/cm	伸び%	硬度
ヤシ油に浸漬 したシート	75	240	45
ヤシ油に浸漬 しなかつたシート	73	250	45

特許出願人

福岡パッキング株式会社

特許出願人

東洋製罐株式会社

代理人

弁理士 鈴木 郁 男



配合例 6.

ベンゾイルリシノール酸エチル	55 部
豚脂	2
スミリットSX11(住友化学)	100
TN830(堺化学工業)	2

計 159

結果

昭 58 7. 6 発行

第 3 部門(3)

正 誤 表

(昭和 58 年 7 月 6 日 発行)

特 公 開 番 号	分 類	識別記号	個 所	誤	正
昭 54-95668	C 08 J	9/04	103	審査請求 (目次とも)	未請求 有
昭 58-67780	C 09 K	3/10	出願人名称 (一人目) (目次とも)	福岡パツミング株式 会社	福岡パツキング株式 会社